

РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу

Уровень/ступень образования: магистратура

по направлению подготовки «Химия»

студента Института Химии Санкт-Петербургского государственного
университета

Смотрова Максима Сергеевича

«Фотохимические превращения карбо- и гетероциклических
дiazодикарбонильных соединений без элиминирования азота»

Выпускная квалификационная работа Смотрова Максима Сергеевича является логичным продолжением исследований, проводимых в течение многих лет на кафедре органической химии Санкт-Петербургского государственного университета по синтезу и фотохимическим превращениям diaзокарбонильных соединений. Интерес к последним обусловлен их использованием в качестве исходных субстратов различных типов органических соединений из которых наибольшую синтетическую ценность имеют перегруппировка Вольфа, позволяющая в случае использования циклических diaзодикарбонильных соединений получить производные α -оксокислот с сужением цикла, и реакции внедрения. С другой стороны использование diaзосоединений, содержащих в своем составе гетероциклический фрагмент кислоты Мельдрума и барбитуровой кислоты позволяет характеризовать продукты, полученные на основе таких diaзосоединений, как потенциально биологически активные, поскольку указанные гетероциклические системы являются фармакофорными. В этой связи представленное исследование, направленное на синтез diaзосоединений, содержащих фрагмент кислоты Мельдрума, барбитуровой кислоты и димедона, и изучение их фотохимических превращений без элиминирования молекулы азота, безусловно, является *актуальным*.

Работа выполнена в классическом стиле, состоит из трех глав: литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части. В литературном обзоре (Глава 1) анализируются литературные данные по

фотохимическим превращениям циклических 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений. Рассматривается перегруппировка Вольфа и реакции карбенов (реакции с элиминированием азота) и изомеризация в диазирины и С-Н внедрение (реакции с сохранением азота). Самостоятельный интерес имеет часть литературного обзора, посвященная синтезу α -оксогидразонов. Безусловно, наличие такого литературного обзора позволило студенту прогнозировать и корректно интерпретировать результаты собственных исследований.

В главе «Обсуждение результатов» анализируются результаты экспериментального исследования. Смотровым Максимом Сергеевичем осуществлен сенсibilизированный фотолиз шестичленных карбо- и гетероциклических диазодикарбонильных соединений ряда диазодиоксандиона, производных диазобарбитуровых кислот и диазодимедона в растворе тетрагидрофурана и диоксана в различных условиях. Препаративно выделены продукты внедрения терминального атома азота диазогруппы в С-Н-связи тетрагидрофурана и диоксана (выходы до 52%). Следует отметить, что Максимом Сергеевичем зафиксированы и препаративно выделены нетрадиционные продукты внедрения по β -атому углерода циклического простого эфира. Не слишком высокие выходы продуктов СН-внедрения связаны в том числе и с побочным образованием продуктов «восстановления» – кислоты Мельдрума, барбитуровых кислот и димедона.

В экспериментальной части (Глава 2) приведены условия физико-химических исследований, а также конкретные методики синтеза веществ.

При прочтении работы возникло следующие вопросы и несколько замечания:

1. В экспериментальной части не представлены спектральные характеристики для исходных диазокарбонильных соединений. Использовался ли метод ЯМР ^1H и ^{13}C для контроля чистоты полученных диазосоединений?
2. В экспериментальной части для соединения **4a** приводятся хим. сдвиги двух метильных групп: «1.75 (д, $J = 2.6$ Гц, 6H) м.д.» (С. 43). Если приведено одно значение (1.75 м.д.), то две метильные группы

магнитноэквивалентны? С каким магнитноактивным ядром наблюдается КССВ, равная 2.6 Гц?

3. В таблице 2 (С. 25) представлен коэффициент экстинкции ϵ 40126 (соед. **1б**) и указан $\lg(\epsilon)$ 4.9, а для 42752 (соед. **1г**) указан $\lg(\epsilon)$ 4.6. Такие значения \lg нельзя никак объяснить с точки зрения округлений.
4. На С. 10 представлен фрагмент фразы «претерпевают пВ с сохранением конфигурации...». Что значит «пВ»?
5. В работе присутствуют опечатки: «дiazодимедоном» (С. 16, судя по схеме имеется в виду незамещенный димедон), «сибилизатора» (С. 26), «полученные данные коррелируют с результатами предыдущих работ[]» (С. 29, нет ссылки), «EtOAc/ПЭ» (С. 37, вместо «EtOAc/ПЭ»), «CDCl₃» (в экспериментальной части, вместо «CDCl₃»).
6. Таблица 4 и 5 имеет примечание «¹Препаративные выходы, ^aопределены с помощью ¹H ЯМР смеси», однако в самих таблицах это не используется.
7. В работе на С.17 написано «метоналят натрия», хотя должно быть «метаналят натрия». Лучше этот термин заменить на более принятое название «метилат натрия».
8. Не очень понятно отделение обсуждений собственных результатов и экспериментальной части заголовком на отдельной странице. Обычно новая глава просто начинается с новой страницы без такого отделения, приводящего к излишнему увеличению количества страниц. Кроме того, не понятно почему тогда аналогичным образом не отделялся литературный обзор. Обсуждение собственных результатов называется «часть 2», в то время как экспериментальная часть называется «глава 3», что неединообразно.
9. Хотелось бы в литературном обзоре видеть ссылки на обзоры, посвященные фотохимическим превращениям диазокарбонильных соединений. К сожалению, их нет. Можно предложить следующие обзоры: Тоногина Н.Л., Галкина О.С., Родина Л.Л. Химия возбужденных состояний диазокарбонильных соединений алифатического ряда // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 4. 2014. Т. 1 (59). Вып. 3. С 371-393 и

Галкина О.С., Родина Л.Л. Фотохимические превращения диазокарбонильных соединений: известные и новые реакции // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 5. С. 537-555.

10. В работе на С. 23 написано: «Структура соединений **1** и **6** была подтверждена ^1H ЯМР спектроскопией и путем сравнения температуры плавления полученных соединений с литературными данными[36, 49]» (С. 23). Ссылка [49] скорее всего ошибочна – вряд ли в книге Фармацевтическая химия под ред. Беликова В.Г. есть эти данные.
11. Список используемой литературы оформлен неоднотипно – где-то указывается название статьи, а где-то нет. Ссылка [47] представлена как «[47] А. Archipov // Org. Lett., 2016, 18(14), pp 3406-3409», в то время как эту статью написал не только А. Archipov, но и коллектив авторов: Arkhipov A.V., Arkhipov V.V., Cossy J., Kovtunen V.O., Mykhailiuk P.K.

Представленная выпускная квалификационная работа Смотрова Максима Сергеевича отвечает требованиям, предъявляемым к работам такого профиля, и заслуживает оценки «хорошо».

Доцент кафедры химии
Военно-медицинской академии
имени С.М. Кирова,
кандидат химических наук

Л.В. Байчурина

ПОДЛИННОСТЬ ПОДПИСИ

ЗАВЕРЯЮ

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
ОТДЕЛА КАДРОВ ВМЕДА
ПОДПОЛКОВНИК МЕДИЦИНСКОЙ СЛУЖБЫ

А. ЦЫМБАЛЕНКО

